

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 43 07 727 A 1**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**H 01 M 8/12**  
C 23 C 4/10  
C 04 B 35/48  
C 04 B 41/85

21 Aktenzeichen: P 43 07 727.7  
22 Anmeldetag: 11. 3. 93  
43 Offenlegungstag: 15. 9. 94

DE 43 07 727 A 1

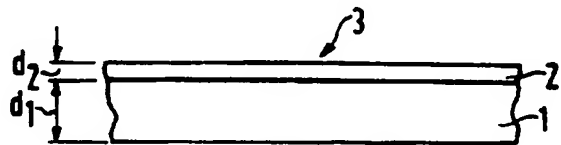
71 Anmelder:  
Siemens AG, 80333 München, DE

72 Erfinder:  
Wersing, Wolfram, 8011 Kirchheim, DE; Ivers-Tiffée,  
Ellen, Dr., 8000 München, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Elektrolytfolie für planare Hochtemperaturbrennstoffzellen und Verfahren zu ihrer Herstellung

57 Für eine planare Hochtemperaturbrennstoffzelle wird eine Elektrolytfolie mit keramischem Mehrschichtaufbau vorgeschlagen, die eine mechanisch stabile freitragende Schicht hoher Ionenleitfähigkeit und eine relativ dazu wesentlich dünnere Elektrolytschicht aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid oder nur eine mechanisch stabile Schicht aus tetragonalem teilstabilisiertem Zirkonoxid umfaßt. Eine insgesamt verbesserte Ionenleitfähigkeit erlaubt den Einsatz der Elektrolytfolie bei einer Betriebstemperatur ab 700°C.



DE 43 07 727 A 1

In einer Brennstoffzelle wird eine Verbrennung, also eine Redoxreaktion in die elektrochemischen Einzelreaktionen zerlegt. Die Oxidation des "Brennstoffs" und die dazugehörige Reduktion des Oxidationsmittels "Luft" finden in getrennten Kammern der Brennstoffzelle statt und werden dabei in die entsprechenden Ionen des "Verbrennungsproduktes" überführt. Die dazu erforderlichen bzw. überschüssigen Elektronen werden von Elektroden abgegeben bzw. aufgenommen. Ein geeigneter Elektrolyt trennt die Reaktionspartner, verhindert den elektrischen Kurzschluß und sorgt für einen Stoffausgleich, in dem er eine hohe Leitfähigkeit für Ionen bei gleichzeitig niedriger Leitfähigkeit für Elektronen aufweist.

In flüssiger Phase können Brennstoffzellen mit Hilfe von semipermeablen Membranen verifiziert werden. Für eine wirtschaftlich arbeitende und in großem Maßstab Energie erzeugende Brennstoffzelle ist es jedoch notwendig, neben dem Oxidationsmittel Luft auch den Brennstoff gasförmig zuzuführen und die Brennstoffzelle bei erhöhter Temperatur zu betreiben.

Solche Hochtemperaturbrennstoffzellen arbeiten mit einem Festelektrolyten, der bei einer Temperatur von etwa 950°C betrieben werden muß, um mit den bekannten Materialien für den Elektrolyt einerseits und die Elektroden andererseits Brennstoffzellen mit hinreichend niedrig inneren Verlusten und damit hohen Wirkungsgraden realisieren zu können.

Eine bekannte Ausführungsform einer Hochtemperaturbrennstoffzelle mit Festelektrolyt verwendet eine beidseitig mit Elektroden beschichtete Festelektrolytfolie aus vollstabilisiertem (kubischem) Yttrium-stabilisierten Zirkonoxid (YSZ) zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum. Kubisches YSZ besitzt eine optimale Betriebstemperatur von ca. 1000°C, bei der es eine hohe Leitfähigkeit für Sauerstoffionen und eine um Größenordnungen darunter liegende Leitfähigkeit für Elektronen besitzt. Das Elektrodenmaterial, das bei einer Temperatur von 1000°C und einem Druck bis zu 16 bar während des Betriebs der Hochtemperaturbrennstoffzelle unter reduzierender bzw. oxidierender Atmosphäre in den Brennkammern eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit gewährleisten muß, ist bei bekannten Hochtemperaturbrennstoffzellen aus der Klasse der elektrisch leitfähigen Keramiken ausgewählt. Als Anodenmaterial dient zum Beispiel ein Cermet (= ceramic metal), dessen elektrische Leitfähigkeit durch in Keramik dispergierte Metallpartikel gewährleistet ist. Als Kathodenmaterial sind Mischkristalle vom  $\text{ABO}_3$ -Typ bevorzugt, deren mögliche Komponenten durch die allgemeine Strukturformel  $(\text{La}, \text{Sr}, \text{Ca}) (\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}) \text{O}_3$  beschrieben werden können.

Brennstoff und Oxidationsmittel werden in einer Vielzahl feiner Gaskanäle, die zum Beispiel in einem Verbindungsmaterial (ICM) realisiert werden können, über die Elektrodenschichten geleitet. Mit diesem planaren Brennstoffzellenaufbau ist es möglich, mehrerer solcher um den Festelektrolyten herum aufgebauten Zellen übereinander zu stapeln, wobei durch ein elektrisch leitfähiges ICM eine elektrische Reihenverschaltung der Einzelzellen möglich wird.

Bei der Verwirklichung dieses Konzepts treten noch einige wesentliche Probleme auf, die einen wirtschaftlichen Einsatz von Hochtemperaturbrennstoffzellen bislang verhinderten. So kann zwischen benachbarten Schichten bei den Betriebsbedingungen der Brennstoff-

zelle eine Diffusion erfolgen, wobei sich die Zusammensetzung der Materialien stark verändern kann, infolgedessen sich die Eigenschaften der ursprünglich optimierten Materialien verschlechtern und der Wirkungsgrad der Zelle sich reduziert.

Durch Sinter- und Rekristallisationsvorgänge in den Cermetanoden ist deren Langzeitstabilität stark begrenzt.

Außerdem entstehen durch das hohe Betriebstemperaturintervall, den hohen Druck und die unterschiedlichen Materialien Probleme mit der Abdichtung von Stapeln planarer Hochtemperaturbrennstoffzellen.

Eine wesentliche Verbesserung dieser Probleme würde sich durch eine Reduzierung der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle auf zum Beispiel ca. 800°C ergeben. Für eine planare Hochtemperaturbrennstoffzelle scheitert eine Reduzierung der Betriebstemperatur aber am Festelektrolyten, dessen Widerstand sich beispielsweise bei einer Reduzierung um 100° um einen Faktor von ca. 7 erhöht. Die Widerstandserhöhung durch eine entsprechend dünnere Elektrolytschicht auszugleichen, ist wegen der mangelnden Stabilität des vollstabilisierten YSZ-Materials und der dann nicht gegebenen Gasdichtigkeit und schlechter Handhabbarkeit beim Aufbau der Brennstoffzelle nicht möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen Festelektrolyten für eine planare Hochtemperaturbrennstoffzelle anzugeben, der bei einer niedrigeren Temperatur betrieben werden kann und dabei eine ausreichende chemische und mechanische Stabilität und ebenso eine ausreichende Leitfähigkeit aufweist, um einen wirtschaftlichen Langzeitbetrieb und einen hohen Wirkungsgrad der Brennstoffzelle zu gewährleisten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Elektrolytfolie nach Anspruch 1.

Weitere erfinderische Ausgestaltungen der Elektrolytschicht sowie ein Verfahren zur Herstellung sind weiteren Ansprüchen zu entnehmen.

Die eigentliche vollstabilisierte YSZ-Elektrolytschicht ist nicht gleichzeitig mechanisch stabil und ausreichend dünn, um bei niedrigeren Temperaturen (zum Beispiel 800°C) eine ausreichende Ionenleitfähigkeit zu gewährleisten. Die Erfindung besteht nun darin, die Elektrolytschicht durch eine mechanisch stabile Schicht zu ersetzen oder durch eine weitere Schicht zu verstärken, wobei durch geeignete Materialwahl sichergestellt ist, daß die elektrische Leitfähigkeit auch in der mechanisch stabilen Schicht gewährleistet ist oder durch die mechanisch stabile Schicht nicht zusätzlich beeinträchtigt wird. Mit der Erfindung ist es möglich, die Dicke der aus vollstabilisiertem YSZ bestehenden Elektrolytschicht auf eine dichte Kornlage zu reduzieren. Um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit bei einer gegenüber dem Stand der Technik reduzierten Betriebstemperatur von zum Beispiel 800°C zu gewährleisten, ist es vorteilhaft, die Elektrolytschicht in einer Dicke von maximal 15 µm auszuführen, noch besser jedoch in einer Stärke von 10 µm und weniger.

Für die mechanisch stabile Schicht kommen verschiedene Materialien in Frage, beispielsweise mit Gadolinium modifiziertes Ceroxid, teilstabilisiertes Zirkonoxid (insbesondere tetragonales YSZ  $\rightleftharpoons$  TZP) oder Anoden-cermet.

Für einen Einschicht-Elektrolyten ist auch TZP aufgrund seiner bei 800° vergleichbaren elektrischen Leitfähigkeit aber wesentlich besseren Handhabbarkeit beim Zusammenbau (die Festigkeit eines TZP-Substrats ist zum Beispiel 1100 MPa, die eines 8YSZ-Substrats

dagegen 300 MPa) denkbar, da hier die Substratdicke erheblich reduziert werden kann.

Während Anodencermet und Gadoliniummodifiziertes Ceroxid (10 m/o  $Gd_2O_3-CeO_2$ ) ein Mehrfaches der Leitfähigkeit von vollstabilisiertem YSZ aufweisen, hat das teilstabilisierte tetragonale Zirkonoxid (3 m/o  $Y_2O_3-ZrO_2$ ) bei 800°C nur eine dem vollstabilisierten YSZ vergleichbare Leitfähigkeit, besitzt aber den Vorteil, daß sich eine mechanisch stabile Schicht bereits in einer Stärke von 40 µm realisieren läßt. Mit dieser geringen Schichtdicke von zusammen ca. 50 µm (YSZ + teilstabilisiertes Zirkonoxid) ist der allein wichtige Spannungsabfall an der Elektrolytfolie ausreichend niedrig und beträgt beispielsweise bei 800°C ca. 50 mV. Ein entsprechend geringer Spannungsabfall wird auch mit durch Gadolinium modifiziertem Ceroxid für die mechanisch stabile Schicht erhalten, wenn diese in einer Dicke von ca. 100 µm zusammen mit ca. 10 µm YSZ den Mehrschichtaufbau für die Elektrolytfolie bildet.

Mit der erfindungsgemäßen Elektrolytfolie läßt sich eine Hochtemperaturbrennstoffzelle ab ca. 700°C betreiben. Diese relativ geringe Betriebstemperatur verbessert die Langzeitstabilität der Brennstoffzelle, da Sinter- und Rekristallisationsvorgänge in den Cermetanoden wesentlich reduziert sind. Auch die Interdiffusion von Bestandteilen der Kathode und der Elektrolytfolie sind wesentlich geringer, was ebenfalls die Langzeitstabilität erhöht. Ein weiterer Vorteil ergibt sich durch die erfindungsgemäße Elektrolytfolie für den Aufbau der Hochtemperaturbrennstoffzelle, da für die niedrigere Betriebstemperatur der Einsatz von metallischen bipolaren Platten ermöglicht und von Vorteil ist. Weitere Interdiffusionsprobleme, die beim intensiven Kontakt mit den angrenzenden Elektrodenmaterialien entstehen, sind reduziert. Das Abdampfen von Chromoxid aus der metallischen bipolaren Platte oder dem Kathodenmaterial ist vermindert.

Externe Aggregate wie Wärmetauscher und Pumpen etc. können dann bei abgesenkter Betriebstemperatur aus handelsüblichen metallischen HT-Legierungen wesentlich kostengünstiger realisiert werden, was einen erheblichen Kostenvorteil die wesentliche Verluste im Gesamtwirkungsgrad einbringt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Elektrolytfolie wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen und der dazugehörigen zwei Figuren näher beschrieben.

Die Fig. 1 zeigt eine erfindungsgemäße Elektrolytfolie im schematischen Querschnitt.

Die Fig. 2 zeigt eine planare Hochtemperaturbrennstoffzelle in schematischer perspektivischer Darstellung, in der die erfindungsgemäße Elektrolytfolie vorteilhaft Verwendung finden kann.

Zur Herstellung der Elektrolytfolie mit Mehrschichtaufbau wird eine mechanisch stabile Keramikfolie von hoher Ionenleitfähigkeit oder eine, in die mechanisch stabile Keramikfolie überführbare Grünfolie mit einer relativ dazu dünneren Schicht beschichtet, welche sich durch Sintern in eine durchgehende, gasdichte YSZ-Schicht überführen läßt.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens bieten sich prinzipiell zwei Möglichkeiten an, nämlich eine Beschichtungstechnik oder eine keramische Multilayer-technik.

#### Herstellung einer Elektrolytfolie durch Beschichtung

Zur Beschichtung ist eine mechanisch stabile, also be-

reits gesinterte Keramikfolie erforderlich. Hierzu werden Platten aus mit Gadolinium (Gd) modifiziertem Ceroxid ( $CeO_2$ ) in Folienzieh- oder Extrudiertechnik in ähnlicher Weise wie die heute verwendeten YSZ-Platten hergestellt. Diese gesinterten Platten bzw. Keramikfolien, die eine Dicke von 100 bis 200 µm aufweisen, werden nun einseitig einige um dick mit vollstabilisiertem YSZ beschichtet. Dies kann mit einer bekannten CVD- oder EVD-Methode oder mit einem Spincoat-Verfahren erfolgen. Für letzteres wird ein Sol, wie es aus dem Sol-Gel-Verfahren zur naßchemischen YSZ-Pulverpräparation verwendet wird, auf die Keramikfolien aufgeschleudert oder aufgespritzt. Nach gegebenenfalls mehrfach durchgeführten Trocknungs- und Entkohlungsschritten wird das Sol auf die Keramikfolie gesintert. Da dabei eine körnige und üblicherweise noch nicht gasdichte YSZ-Schicht entsteht, wird der gesamte Vorgang mehrfach wiederholt, bis eine einige um dicke und gasdichte Schicht erhalten wird. Durch fünf bis zehnmalige Wiederholung des Vorgangs kann eine bereits bei einer Dicke von 10 bis 15 µm gasdichte YSZ-Schicht erhalten werden. Gut geeignet für dieses Verfahren ist ein Sol, in welchem Yttrium- und Zirkonium-Alkoholate in gelöster Form enthalten sind.

Eine weitere kostengünstige Beschichtungstechnik, mit der sich Elektrolytfolien für planare Hochtemperaturbrennstoffzellen herstellen lassen, stellt das Plasmaspritzen dar.

#### Herstellung der Elektrolytfolie durch Multilayer-technik

Hierbei werden die noch grünen Keramikfolien aus zum Beispiel mit Gadolinium modifiziertem Ceroxid in einer Dicke von ca. 150 bis 200 µm mit ebenfalls grünen, wesentlich dünneren vollstabilisierten YSZ-Folien (Dicke ca. 15 bis 40 µm) verpreßt und gesintert. Das Verpressen der grünen Folien kann entweder vor dem Ausstanzen der Platten durch einen Walzprozeß (Kalandrieren, Laminieren) oder nach dem Ausstanzen in einer Vakuumpresse erfolgen. Für diese Verfahrensvariante ist es wichtig, daß der Volumenschwund der beiden Rohfolien aus Ceroxid und YSZ beim Sintern aufeinander angepaßt ist, um ebene Elektrolytfolien zu erhalten.

Eine weitere erfindungsgemäße Elektrolytfolie wird in Multilayer-technik hergestellt, indem die grüne Ceroxidkeramikfolie durch eine ebenfalls grüne Keramikfolie aus teilstabilisiertem YSZ (TZP) in einer Stärke von kleiner gleich 70 µm ersetzt wird. Dieses System ist besonders für den gemeinsamen Sinterprozeß geeignet, da sich das Sinterverhalten der beiden Materialien besonders gut aneinander anpassen läßt. Das teilstabilisierte YSZ verfügt bei Raumtemperatur über eine wesentlich höhere mechanische Stabilität als das vollstabilisierte YSZ und läßt sich daher besonders vorteilhaft als Trägermaterial für eine Einzelzelle für eine Hochtemperaturbrennstoffzelle verwenden. Durch die gasdichte Schicht aus vollstabilisiertem YSZ ist die erfindungsgemäße Elektrolytfolie auch bei erhöhter Temperatur und bei Einwirkung von Wasserdampf auf die YSZ-Schicht stabil gegenüber einer Umwandlung von der tetragonalen in die monokline Phase. Die Festigkeit der Elektrolytfolie ist daher auch bei Betriebsbedingungen in der Brennstoffzelle gewährleistet, da die dem Brenngas zugewendete Seite der Elektrolytfolie mit vollstabilisiertem YSZ beschichtet ist.

Fig. 1 zeigt eine erfindungsgemäße Elektrolytfolie 3 im schematischen Querschnitt, wobei die mechanisch stabile Keramikfolie mit 1 und die YSZ-Folie mit 2 be-

zeichnet ist. Die sich aus der Summe der Einzelschichtdicken  $d_1 + d_2$  ergebende Gesamtschichtdicke beträgt dabei für die Kombination Ceroxid/YSZ ca. 150  $\mu\text{m}$  und für die Kombination TZP/YSZ ca. 50  $\mu\text{m}$ . Bei der ersten Variante wird eine ausreichend hohe Ionenleitfähigkeit bei einer Betriebstemperatur von ca. 700 bis 800°C durch das Keramikmaterial mit höherer Ionenleitfähigkeit als YSZ gewährleistet, während in der zweiten Variante die geringere Gesamtdicke der Elektrolytfolie für eine ebenfalls ausreichende Ionenleitfähigkeit bei reduzierter Betriebstemperatur sorgt.

Fig. 2 zeigt einen Aufbau für eine Hochtemperaturbrennstoffzelle, wie er etwa aus der DE 39 22 673 A1 oder aus der US-4 476 198 bekannt ist.

Zentrales Element einer solchen Brennstoffzelle ist der Feststoffelektrolyt, für den die erfindungsgemäße Elektrolytfolie 3 Verwendung finden kann. Die Elektrolytfolie 3 ist beidseitig mit geeignetem Elektrodenmaterial beschichtet, beispielsweise mit einem Cermet 5 als Anodenmaterial und einer geeignete  $\text{ABO}_3$ -Verbindung als Kathodenmaterial 4. Die Gaskanäle 7, 8 werden in der dargestellten Ausführungsform in einem elektrisch leitenden ICM-Material bzw. in der bipolaren Platte 6 gebildet. Die Gaskanäle 7 für die Zuführung von Luft oder Sauerstoff bilden den Kathodenraum, während die Gaskanäle 8 den Anodenraum für das Brenngas definieren. Dargestellt ist eine Ausführung im Crossflow-Prinzip, bei der die Gaskanäle für Kathoden- und Anodenraum einander im rechten Winkel kreuzen. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind in der Fig. 2 bipolare Platte 6 und mit Elektrodenmaterial 4, 5 beschichtete Elektrolytfolie 3 voneinander getrennt dargestellt. Während des Betriebs sind die Teile jedoch gasdicht miteinander verbunden. Die aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten entstehenden Dichtigkeitsprobleme werden bei gegebenen Materialien durch die Erfindung reduziert, welche einen Betrieb der Brennstoffzelle bei vermindert er Temperatur erlaubt. Bei gegebenen Grenzwerten für Unterschiede im thermischen Ausdehnungsverhalten der unterschiedlichen Materialien ist mit der Erfindung die Auswahl geeigneter Materialien vergrößert.

bei der die mechanisch stabile Schicht (1) mit Gadolinium modifiziertes Ceroxid umfaßt und eine Dicke von 100 bis 200  $\mu\text{m}$  aufweist.

5. Elektrolytfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der die mechanisch stabile Schicht (1) teilstabilisiertes Zirkonoxid umfaßt und eine Dicke von 40 bis 100  $\mu\text{m}$  aufweist.

6. Verfahren zum Herstellen einer Elektrolytfolie mit -Mehrschichtaufbau (3) für eine planare Hochtemperaturbrennstoffzelle durch Beschichten einer mechanisch stabilen Keramikfolie (1) hoher Ionenleitfähigkeit mit einer relativ dazu dünneren, Yttrium- und Zirkoniumverbindungen enthaltenden Schicht und Überführen dieser Schicht in Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid (2) durch Sintern.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die mechanisch stabile Keramikfolie (1) zunächst mit einem Yttrium und Zirkonium enthaltenden Sol beschichtet wird und dieses vor dem Sintern getrocknet und entkohlt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das Beschichten durch Aufsprühen oder Spincoaten erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, bei dem die Verfahrensschritte Aufbringen und Sintern mehrfach wiederholt werden, bis eine gasdichte Yttriumstabilisierte Zirkonoxidschicht (2) entstanden ist.

10. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die mechanisch stabile Keramikfolie (1) eine Grünfolie ist, die Beschichtung durch Verpressen mit einer Yttrium- und Zirkonium-Verbindungen umfassenden Grünfolie erfolgt und bei dem beide Folien gemeinsam gesintert werden, wobei letztgenannte Grünfolie in Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid überführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, bei dem das Sintern bei einer Temperatur von 1300 bis 1500°C erfolgt.

12. Verwendung der Elektrolytfolie (3) in einer planaren Hochtemperaturbrennstoffzelle bei einer Betriebstemperatur von 700 bis 850°C.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

#### Patentansprüche

1. Elektrolytfolie für eine planare Hochtemperaturbrennstoffzelle, umfassend einen keramischen Mehrschichtaufbau mit

- einer mechanisch stabilen, frei tragenden Schicht (1) eines keramischen Materials, dessen Ionenleitfähigkeit größer ist als die von Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid, und
- einer relativ dazu wesentlich dünneren Elektrolytschicht (2) aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid oder
- aus einer mechanisch stabilen Schicht alleine, welche aus tetragonalem teilstabilisiertem Zirkonoxid (TZP) besteht.

2. Elektrolytfolie nach Anspruch 1, bei dem die Elektrolytschicht (2) aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid eine Dicke von 15  $\mu\text{m}$  und weniger aufweist.

3. Elektrolytfolie nach Anspruch 1 oder 2, bei der das Material der mechanisch stabilen Schicht (1) ausgewählt ist aus mit Gadolinium modifiziertem Ceroxid, teilstabilisiertem Zirkonoxid und Anoden-cermet.

4. Elektrolytfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

- Leerseite -

FIG 1

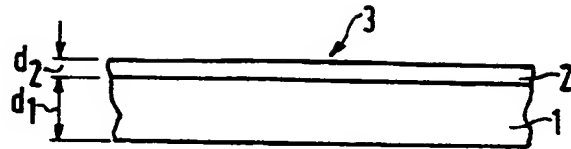


FIG 2

